



**Process for producing tenside-stabilized colloids of mono- and bimetals of the group VIII and Ib of the periodic system in the form of precursors for catalysts which are isolable and water soluble at high concentration**

**Patent number:** DE4443705

**Publication date:** 1996-06-13

**Inventor:** BOENNEMANN HELMUT PROF DIPL CH [DE];  
BRIJOUX WERNER DIPL PHYS DR IN [DE];  
BRINKMANN RAINER DIPL ING [DE]; RICHTER  
JOACHIM DIPL CHEM DR [DE]

**Applicant:** STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE]

**Classification:**





**- international:** B22F9/24; B01J37/18; B01J32/00; C07B41/00;  
C07C13/20; C07C5/11; C07C5/08; B01J37/18;  
B01J23/70; B01J23/38; B01J21/18; B01J105/12;  
C07C215/08; C07C219/08; C07C233/46; C07C69/22

**- european:** B01J35/00C; B01J37/02B2; B01J37/02B12; C07C5/11;  
C07C215/40; C07C219/08

**Application number:** DE19944443705 19941208

**Priority number(s):** DE19944443705 19941208

**Also published as:**

 WO9617685 (A1)  
 EP0796147 (A1)  
 US6090746 (A1)  
 EP0796147 (B1)

**Abstract of DE4443705**

The invention relates to a process for producing tenside-stabilized colloids of mono- and bimetals of the group VIII and Ib of the periodic system which are isolable in the form of powder and which are soluble at a concentration of at least 100 mg atom of metal/l of water, from metal salts in the presence of strongly hydrophilic tensides with hydrotriorganoborates in THF, or with simple chemical reduction agents like hydrogen or alkali formate in water and alcohols, respectively. Furthermore, the subject matter of the invention is the use of the tenside-stabilized colloids which are produced according to this process as precursor for supported catalysts for the selective cis-hydrogenation of C-C triple bonds, for the selective hydrogenation of functional groups at the aromatic nucleus, for the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene, for the partial oxidation of the primary alcohol functionality in carbohydrates, as well as for use as a precursor for electrocatalysts in fuel cells.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 43 705 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 43 705.6  
22 Anmeldetag: 8. 12. 94  
43 Offenlegungstag: 13. 6. 96

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 22 F 9/24

B 01 J 37/18  
B 01 J 32/00  
C 07 B 41/00  
C 07 C 13/20  
C 07 C 5/11  
C 07 C 5/08  
// (B01J 37/18,23:70,  
23:38) (B01J 21/18,  
105:12) C07C 215/08,  
219/08,233/46,69/22

DE 44 43 705 A 1

71 Anmelder:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim, DE  
74 Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

72 Erfinder:  
Bönnemann, Helmut, Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
45470 Mülheim, DE; Brijoux, Werner, Dipl.-Phys.  
Dr.-Ing., 45470 Mülheim, DE; Brinkmann, Rainer,  
Dipl.-Ing., 45470 Mülheim, DE; Richter, Joachim,  
Dipl.-Chem. Dr., 45529 Hattingen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von tensidstabilisierten Mono- und Bimetallkolloiden der Gruppe VIII und Ib des Periodensystems als isolierbare und in hoher Konzentration wasserlösliche Precursor für Katalysatoren

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tensidstabilisierten Mono- und Bimetallkolloiden der Gruppe VIII und Ib des Periodensystems, die in Pulverform isolierbar und in einer Konzentration von mindestens 100 mg Atom Metall/l Wasser löslich sind aus Metallsalzen in Gegenwart von stark hydrophilen Tensiden mit Hydrotriorganoboraten in THF oder mit einfachen chemischen Reduktionsmitteln wie Wasserstoff oder Alkaliformiat in Wasser bzw. Alkoholen. Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten tensidstabilisierten Metallkolloide als Precursor für trägergestützte Katalysatoren zur selektiven cis-Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen, zur Selektivhydrierung von funktionellen Gruppen am aromatischen Kern, zur Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen, zur Partialoxidation der primären Alkoholfunktion in Kohlenhydraten sowie die Verwendung als Precursor für Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen.

Beschreibung des Verfahrens

Die Verwendung von kolloidal stabilisierten ein- und mehrmetallischen Nanopartikeln als separat isolierte Vorstufe (Precursor) zur Herstellung trägergestützter Metallkatalysatoren ist eine neue, wirtschaftlich vorteilhafte Alternative zur traditionellen in-situ-Formierung aktiver Metallkomponenten auf Trägeroberflächen [H. Bönnemann et al., J. Mol. Catal. 86 (1994) 129-177]. Das besondere Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Präformierung kolloidal stabiler ...

Bevorzugtes Lösungsmittel in dieser Katalysator-Technologie ist aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen Wasser. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, das es gestattet, in Pulverform isolierbare mono- und bimetallische Nanopartikel derart in hydrophiler Form zu stabilisieren, daß in Wasser ohne nennenswerte Metallausscheidungen hochkonzentrierte kolloidale Lösungen der entsprechenden mono- und bimetallischen Katalysator-Precursor bereit werden können. Durch Fixierung der Precursor aus wäßriger Lösung auf organischen oder anorganischen Trägermaterialien werden erfindungsgemäß neuartige Heterogenkatalysatoren z. B. für selektive Hydrierungen, Partialoxidationen oder Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen hergestellt.

Nach dem Stand der Technik lassen sich einige Nanometalle in Wasser kolloidal stabilisieren [T. Sato, S. Kuroda, A. Takami, Y. Yonezawa, H. Hada, *Appl. Organomet. Chem.* 1991, 5, 261; T. Sato et al., *J. Appl. Phys.* 1990, 68, 1297; T. Sato et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1987, 83, 1559; T. Sato, S. Kuroda, A. Takami, Y. Yonezawa, H. Hada, *Appl. Organomet. Chem.* 1991, 5, 261; J. H. Fendler, "Membrane-Mimetic Approach to Advanced Materials", Springer-Verlag, Berlin, 1994; J. S. Bradley in "Clusters and Colloids", (Hrsg. G. Schmid), VCH, Weinheim 1994; H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett.* 1978, 5, 545; M. Ohtaki, M. Komiyama, H. Hirai, N. Toshima, *Macromolecules* 1991, 24, 5567; N. Toshima et al. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 7448; N. Toshima, T. Yonezawa, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 59, 327; N. Toshima et al., *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9927; K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir* 1993, 9, 1664; J. S. Bradley et al., *Chem. Mater.* 1993, 5, 254; H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett.* 1976, 9, 905; M. Ohtaki, M. Komiyama, H. Hirai, N. Toshima, *Macromolecules* 1991, 24, 5567; N. Toshima, M. Ohtaki, T. Teranishi, *Reactive Polym.* 1991, 15, 135; C. Larpent, F. Brisse-Le Menn, H. Patin, *Mol. Catal.* 1991, 65, L35; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, 65, 400-9].

Die beschriebenen Metallkolloide sind jedoch nicht isolierbar und in Wasser nur in hoher Verdünnung löslich. Sie sind damit als Katalysator-Precursor ungeeignet.

Einige Autoren konnten in Gegenwart hydrophiler P- oder N-Donatoren wasserlösliche Nanometallkolloide isolieren [J. S. Bradley in "Clusters and Colloids", (Hrsg. G. Schmid), VCH, Weinheim 1994; G. Schmid, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1709; G. Schmid, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1709; H. Liu, N. Toshima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 1095; G. Schmid, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1709; C. Paal, C. Amberger, *Ber.* 1904, 37, 124; C. Paal, C. Amberger, *Ber.* 1905, 38, 1398].

Da P- oder N-Donatoren als Lewisbasen mit Übergangsmetallen definierte Metallkomplexbindungen eingehen, was bekanntermaßen die katalytische Wirkung der Metalle beeinträchtigt, ist der Einsatz der genannten Komplexbildner zur Herstellung von wasserlöslichen Katalysator-Precursor im Sinne der vorliegenden Erfindung ungeeignet. Außerdem ist die Synthese dieser Komplexbildner vielstufig und unwirtschaftlich.

Zur kolloidalen Stabilisierung von Nanometallen in Wasser sind einsetzbare Hilfsstoffe bekannt. Dazu sind von verschiedenen Autoren auch grenzflächenaktive Stoffe (Tenside) vorgeschlagen worden [H. G. Petrow und R. J. Allen (Prototech Company), US-PS 4,044,193 (1977); G. V. Lisichkin, A. Ya. Yuffa und V. Yu. Khinchagashvii, *Russ. J. Phys. Chem.*, 50 (1976) 1285; V. M. Deshpande, P. Singh und C. S. Narasimhan, *J. Mol. Cat.*, 53 (1989) L21; V. M. Deshpande, P. Singh und C. S. Narasimhan, *J. Mol. Cat.*, 63 (1990) L5; V. M. Deshpande, P. Singh und C. S. Narasimhan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1181; Y. Nakao und K. Kaeriyama, *J. Coll. and Surf. Sci.*, 110 (1) (1986) 82; C. Larpent, F. Brisse-Le Menn und H. Patin, *New J. Chem.* 15 (1991) 361; K. Esumi, M. Shiratori, H. Ihshizuka, T. Tano, K. Torigoe und K. Meguro, *Langmuir* 7 (1991) 457; N. Toshima, T. Takahashi und H. Hirai, *Chemistry Letters*, 1985, 1245; N. Toshima und T. Takahashi, *Chemistry Letters*, 1988, 573; J. Kiwi und M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7214]. Die kolloidalen Lösungen der betreffenden Metalle in Wasser sind jedoch nur in äußerst geringer Konzentration stabil, nicht isolierbar und scheiden daher für die erfindungsgemäße Verwendung als Precursor für technische Katalysatoren von vornherein aus.

Einen wesentlichen Fortschritt bei der Erzeugung wasserlöslicher Metallkolloide erzielten Reetz und Helbig [M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7401] durch Einsatz eines LiCl-Salzes des Sulfbetains 3-(Dimethyldodecyl-ammonio)propansulfonat in einem elektrochemischen Reduktionsprozeß. Nach diesem elektrochemischen Verfahren wurde z. B. ein gut wasserlösliches, mit Sulfbetain stabilisiertes Palladiumkolloid von 8 nm Größe isoliert.

Eine wirtschaftliche Alternative zur elektrochemischen Erzeugung von Nanometallen besteht in der chemischen Reduktion von Metallsalzen [H. Bönemann et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 273; H. Bönemann et al., *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 129-177].

Dem Stand der Technik und herrschenden Lehre war der Einsatz von handelsüblichen Tensiden zur Stabilisierung chemisch-reduktiv erzeugter Nanometall-Kolloide in hochkonzentrierter wäßriger Lösung nicht zu entnehmen. Grenzflächenaktive Substanzen gelten im Gegenteil als Hilfsstoffe zum Ausfällen von Metallen aus wäßriger Lösung. Es wurde nun überraschend gefunden, daß die chemische Reduktion von Metallsalzen in Gegenwart von extrem hydrophilen Tensiden zu isolierbaren Nanometallkolloiden führt, die in Wasser in einer Menge von mindestens 100 mg/Atom Metall/l langzeitstabile Lösungen bilden. Den erfindungsgemäßen Vorteil von extrem wasserlöslichen Tensiden zur Kolloidstabilisierung veranschaulicht folgender Vergleich: Während das schlecht wasserlösliche Tensid  $C_{16}H_{33}Me_3NBr$  (Löslichkeit laut Fluka-Katalog 1993/94, CAS Nr. 57-09-0 = 0,1 Mol/l  $H_2O$ ) nach dem Stand der Technik [G. V. Lisichkin, A. Ya. Yuffa und V. Yu. Khinchagashvii, *Russ. J. Phys. Chem.*, 50 (1976) 1285] keine Stabilisierung von Metallkolloiden in Wasser erlaubt, resultiert beim erfindungsgemäßen Einsatz von 3-(Dimethyldodecyl)ammoniopropansulfonat (Löslichkeit laut Fluka-Katalog 1993/94, CAS Nr. 14933-08-5 = 1,2 Mol/l  $H_2O$ ) eine Löslichkeit der stabilen Metallkolloide von mindestens 100 mg/Atom/l Wasser.

Anorganische oder organische Salze eines oder mehrerer Metalle aus den Gruppen VIII und Ib des Periodensystems werden in Gegenwart eines extrem hydrophilen Tensids in Wasser oder stark solvatisierenden organi-

schen Lösungsmitteln (z. B. THF, Alkohole) gelöst bzw. suspendiert und zwischen 0°C und 100°C bei Umgebungsdruck ggfs. unter Zusatz von Alkalicarbonat mit chemischen Reduktionsmitteln umgesetzt. Als solche dienen z. B. Wasserstoff, Alkaliformiat, komplexe Hydride und andere zur Reduktion technisch verfügbare Stoffe. Die Auswahl des Reduktionsmittels wird jeweils nach der für das betreffende Metallsalz notwendigen Reduktionskraft sowie anhand der Stabilität der eingesetzten Reagenzien in protischen/aprotischen Lösungsmitteln bestimmt. Als extrem hydrophile Tenside können erfindungsgemäß zur chemisch-reduktiven Herstellung von Mono- und Bimetallkolloiden der Gruppe VIII und Ib des Periodensystems in Form isolierbarer, in hoher Konzentration wasserlöslicher ( $> 100 \text{ mg Atom/l}$ ) Pulver folgende hydrophile Tensidtypen eingesetzt werden: Amphiphile Betaine (A), kationische Tenside (B), Fettalkohol-Polyglykolether (C), Polyoxyethylen-Kohlenhydrat-Fettalkylester (D), anionische Tenside (E) und amphiphile Zuckertenside (F).

Die erfindungsgemäß als Katalysator-Precursor hergestellten Metallkolloide lassen sich zur Erzeugung von technisch vorteilhaften mono- und bimetalischen Heterogenkatalysatoren aus wäßriger Lösung auf organische oder anorganische Trägermaterialien (z. B. Aktivkohle, graphitierter Ruß, Metalloxide) aufziehen. Diese erfindungsgemäß hergestellten Heterogenkatalysatoren eignen sich für die selektive cis-Hydrierung von C—C-Dreifachbindungen (mono- und bimetalische Pd-Kolloidkatalysatoren auf A-Kohle, Selektivhydrierung funktioneller Gruppen z. B.  $-\text{NO}_2$ , an aromatischen Kernen (z. B. mono- und bimetalisches Pt-Kolloid auf A-Kohle), zur Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen (z. B. Ru-Kolloid auf  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), zur Partialoxidation der primären Alkoholfunktion in Kohlenhydraten (z. B. Pd-, Pt-, Pd/Pt-Kolloide auf A-Kohle) oder als Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen (z. B. Pt-Kolloid auf graphitiertem Ruß).

### BEISPIELE

Folgende Tensidtypen können erfindungsgemäß zur Nanometall-Stabilisierung eingesetzt werden (Tabelle 1). Die Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken.

Tabelle 1

5	hydrophiler Tensidtyp	Bezeichnung	Tensid	Name, Formel	HANDELSNAME
10	A	Amphiphile Betaine	A1	3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-propansulfonat	(SB12)
15			A2	Lauryldimethylcarboxymethylammoniumbetain,	REWO
			A3	Cocoamidopropylbetain,	DEHYTON K
			A4	Cocoamidopropylbetain,	AMPHOLYT JB130
20	B	Kationische Tenside	B1	$\text{Cl}^- \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{C}_{18}\text{H}_{37}}{\text{N}^+}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$	
25				QUAB 426	
30			B2	$(\text{R} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COCH}_2\text{CH}_2)_n \underset{\text{CH}_3}{\overset{+}{\text{N}}} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{3-n}$	
35				R = teilhydrierter Palmfettalkylrest	
				ESTERQUAT AU35	
40	C	Fettalkohol-Polyglykolether	C1	Polyoxyethylenlaurylether,	BRIJ 35
45	D	Polyoxyethylen-Kohlenhydrat-Fettalkylester	D1	Polyoxyethylensorbitanmonolaurat,	TWEEN 20
	E	Anionische Tenside	E1	Na-Cocoamidoethyl-N-hydroxyethyl-glycinat	DEHYTON G
50	F	Amphiphile Zuckertenside	F1	Alkylpolyglycosid,	APG 600

55 Tensid-stabilisierte Metall-Kolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit AlkaliBEt<sub>3</sub>H in THF (siehe Tabelle 2)

## Beispiel 1

60 Ru-Kolloid (Tabelle 2, No. 4)

2,43 g (7,23 mmol) 3-(N, N-Dimethyldodecylammonio)-propansulfonat (Tensid A1) werden unter Schutzgas (Argon) in 100 ml THF suspendiert und bei 20°C mit 5,60 ml 1,29 molarer LiBEt<sub>3</sub>H-Lösung in THF versetzt, wobei eine klare Tensid-Reduktionsmittel-Lösung resultiert. Diese klare Tensid-Reduktionsmittel-Lösung wird innerhalb von 4 h bei 40°C unter Rühren zu einer Suspension von 0,5 g (2,41 mmol) RuCl<sub>3</sub> in 100 ml THF getropft und weitere 16 h bei 20°C gerührt. Es bildet sich ein grauschwarzer Niederschlag und eine nahezu farblose, überstehende Lösung. Nach 2h Absitzen hebert man die überstehende Lösung ab, versetzt mit 5 ml Aceton und 100 ml THF. Man rührt ca. 10 min und läßt erneut den Niederschlag 1h absitzen. Die überstehende

klare Lösung wird abgehebert und der Niederschlag im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40^{\circ}\text{C}$ , 1 h) getrocknet. Man erhält 0,65 g Ru-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Ru-Gehalt von 12,62%. Teilchengröße laut TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie): 1–2 nm.

#### Physikalische Charakterisierung

5

Die Kolloide aus Versuch Nos. 5 und 26, Tabelle 2, wurden mittels UV-Spektroskopie charakterisiert.

Das XPS-Spektrum von Kolloid No. 19, Tabelle 2, zeigt metallisches Platin. Die mittlere Teilchengröße wurde mittels TEM von folgenden Kolloiden bestimmt: No. 19 : 2 nm, No. 20 : 2,8 nm, No. 21 : 3,7 nm (Tabelle 2).

10

Tensid-stabilisierte Bimetallkolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit  $\text{AlkaliBEt}_3\text{H}$  in THF (siehe Tabelle 3)

#### Beispiel 2

15

Pt–Co-Kolloid (Tabelle 3, No. 3)

2,62 g (7,8 mmol) 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-propansulfonat (Tensid A1) werden unter Schutzgas (Argon) in 1 ml THF suspendiert und bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit 6 ml 1,29 molarer  $\text{LiBEt}_3\text{H}$ -Lösung in THF versetzt, wobei eine klare Tensid-Reduktionsmittel-Lösung resultiert. Diese klare Tensid-Reduktionsmittel-Lösung wird innerhalb von 20 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren zu einer Suspension von 0,78 g (2,93 mmol)  $\text{PtCl}_2$  und 0,13 g (0,98 mmol)  $\text{CoCl}_2$  in 120 ml THF getropft und weitere 67 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Es bildet sich ein dunkelgraubrauner Niederschlag. Man versetzt mit 10 ml Aceton, rührt ca. 1 h und läßt den Niederschlag absitzen. Die überstehende klare Lösung wird abgehebert und der Niederschlag 2 mal mit ca. 50 ml THF gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $20^{\circ}\text{C}$ , 1 h) erhält man 2,84 g Pt–Co-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Metallgehalt von 17,6% Pt und 1,5% Co. Teilchengröße laut TEM: 2–6 nm.

25

#### Physikalische Charakterisierung

30

Die Kolloide aus Versuch Nos. 4 und 6, Tabelle 3, wurden mittels UV-Spektroskopie charakterisiert.

Tensid-stabilisierte Metallkolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit Alkalimetallborhydriden in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. Alkoholen (siehe Tabelle 4)

35

#### Beispiel 3

Pt-Kolloid (Tabelle 4, No. 7)

2,7 g (5,3 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  und 3,6 g (10,6 mmol) 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-propansulfonat (Tensid A1) werden unter Schutzgas Argon in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und bei  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb 2 h mit einer Lösung von 1,2 g (31,8 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die resultierende, tiefschwarze Reaktionsmischung wird über eine D4-Glasfritte filtriert und die tiefschwarze, klare Lösung im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40^{\circ}\text{C}$ ) bis zur Trockene eingengt. Man erhält 6,39 g Pt-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Pt-Gehalt von 12,1%. Mittlere Teilchengröße laut TEM: 4,6 nm.

45

#### Physikalische Charakterisierung

Das Kolloid aus Versuch No. 2, Tabelle 4, wurden mittels UV-Spektroskopie charakterisiert.

50

Tensid-stabilisierte Bimetallkolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit Alkalimetallborhydriden in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. Alkoholen (siehe Tabelle 5)

#### Beispiel 4

55

Pt–Cu-Kolloid (Tabelle 5, No. 1)

1,35 g (2,65 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  und 0,11 g (0,66 mmol)  $\text{CuCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  werden mit 4,3 g (12,7 mmol) 3-(N,N-Dimethyl-dodecylammonio)-propansulfonat (Tensid A1) unter Schutzgas (Argon) in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und bei  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb 2 h mit einer Lösung von 0,38 g (17,0 mmol)  $\text{LiBH}_4$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die resultierende, tiefschwarze Reaktionsmischung wird über eine D4-Glasfritte filtriert und die tiefschwarze, klare Lösung im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40^{\circ}\text{C}$ ) bis zur Trockene eingengt. Man erhält 7,05 g Pt–Cu-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Metallgehalt von 7,02% Pt und 0,52% Cu. Teilchengröße laut TEM: 2,5–4,5 nm. EDX-Analyse: Pt:Cu = 1 : 0,2.

60

Physikalische Charakterisierung:

65

Von Kolloid No. 6, Tabelle 5, wurde mittels TEM die Teilchengröße bestimmt: 3–5 nm, EDX-Analyse: Pt: Ru = 1 : 1,05

Tensid-stabilisierte Metallkolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit Wasserstoff in  $H_2O$  (siehe Tabelle 6)

### Beispiel 5

Pt-Kolloid (Tabelle 6, No. 15)

1,4 g (5,3 mmol)  $PtCl_2$ , 7,2 g (21,2 mmol) 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-propan-sulfonat (Tensid A1) und 0,4 g (5,3 mmol)  $Li_2CO_3$  werden unter Schutzgas (Argon) in 100 ml  $H_2O$  aufgenommen und durch diese Mischung wird bei  $20^\circ C$  3 h lang  $H_2$ -Gas geleitet. Nach ca. 30 min bildet sich eine klare schwarze Lösung, von der im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40^\circ C$ ) alles Flüchtige abgetrennt wird. Man erhält 8,4 g Pt-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Pt-Gehalt von 10,7%. Mittlere Teilchengröße laut TEM: 2,2 nm.

### Anmerkungen zur Reaktionsführung

Der Versuch No. 17, Tabelle 6, wurden abweichend von obigen Versuchsbeschreibungen unter Luft durchgeführt.

### Physikalische Charakterisierung

Die Kolloide aus Versuch Nos. 1, 4, 5 und 6, Tabelle 6, wurden mittels UV-Spektroskopie charakterisiert. Die mittlere Teilchengröße wurde mittels TEM von folgenden Kolloiden bestimmt: No. 10 : 2,2 nm, No. 11 : 3,1 nm (Tabelle 6).

Tensid-stabilisierte Bimetallkolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit Wasserstoff in  $H_2O$

### Beispiel 6

Pt—Pd-Kolloid

1,35 g (2,65 mmol)  $H_2PtCl_6 \times 6 H_2O$  und 0,7 g (2,65 mmol)  $Pd(NO_3)_2 \times H_2O$  werden zusammen mit 7 g Polyoxyethylenlaurylether (Tensid C1) und 1,0 g (13,25 mmol)  $Li_2CO_3$  unter Schutzgas (Argon) in 100 ml  $H_2O$  gelöst und bei  $20^\circ C$  wird 4 h lang  $H_2$ -Gas durchgeleitet. Die resultierende, tiefschwarze Reaktionsmischung wird über eine D4-Glasfritte filtriert und die tiefschwarze, klare Lösung im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40^\circ C$ ) bis zur Trockene eingeeengt. Man erhält 11,2 g Pt—Pd-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Metallgehalt von 4,3% Pt und 2,3% Pd.

Tensid-stabilisierte Bimetallkolloide der Gruppen VIII und Ib des Periodensystems durch Reduktion mit Li-Formiat in  $H_2O$

### Beispiel 7

Pt—Rh-Kolloid

1,35 g (2,65 mmol)  $H_2PtCl_6 \times 6 H_2O$  und 0,7 g (2,65 mmol)  $RhCl_3 \times H_2O$  werden mit 7 g Polyoxyethylenlaurylether (Tensid C1) unter Schutzgas (Argon) in 150 ml  $H_2O$  gelöst und bei  $60^\circ C$  innerhalb 20 h mit einer Lösung von 2,86 g (55,0 mmol) Li-Formiat in 50 ml  $H_2O$  versetzt. Die resultierende, tiefschwarze Reaktionsmischung wird über eine D4-Glasfritte filtriert und die tiefschwarze, klare Lösung im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40^\circ C$ ) bis zur Trockene eingeeengt. Man erhält 12,5 g Pt—Rh-Kolloid in Form eines schwarzen Feststoffes mit einem Metallgehalt von 4,0% Pt und 2,0% Rh.

### Trägerfixierung

### Beispiel 8

Präparation eines Pd-Tensid A1/Aktivkohle-Katalysators zur Partialoxidation von Kohlenhydraten (5 Gew.-% Pd/C)

1,254 g einer mikroporösen ( $< 5$  nm), pulverförmigen Aktivkohle mit einer Korngröße von 20  $\mu m$  werden in 50 ml deoxygeniertem  $H_2O$  suspendiert und mit 64,7 ml einer Lösung von Pd-Kolloid No. 16, Tabelle 2, in deoxygeniertem  $H_2O$  (1,02 mg Pd/ml) innerhalb von 16 h unter Rühren versetzt. Die belegte Aktivkohle wird über eine Glasfritte abgetrennt; man erhält ein farbloses Filtrat. Es wird zweimal mit je 25 ml deoxygeniertem  $H_2O$  gewaschen und 16 h im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Anschließend wird der Katalysator 16 h bei 0,1 mbar (ca. 0,2%  $O_2$ ) oxygeniert. Der erhaltene Katalysator kann an Luft gehandhabt werden.

## Beispiel 9

Darstellung eines Pd-Tensid A1/Aktivkohle-Katalysators zur selektiven  $C \equiv C$  Hydrierung (5 Gew.-% Pd/C)

Zu 2.00 g Aktivkohle (Degussa Trägermaterial 101, Charge 514), die in 40 ml destilliertem Wasser unter Argon suspendiert vorgelegt wurde, wird eine Lösung von 0.7885 g (entspricht 0.1053 g Pd) Kolloid No. 16, Tabelle 2, in 40 ml destilliertem Wasser unter Argon innerhalb von 16 h zutropft. Dabei zieht das Kolloid vollständig auf die Aktivkohle auf, erkennbar an der Entfärbung der Lösung. Der Katalysator wird filtriert, 16 h bei 20°C im HV ( $10^3$  mbar) getrocknet und 16 h bei 20°C bei 0.1 mbar (ca. 0.2%  $O_2$ ) oxygeniert.

## Beispiel 10

Präparation eines Ru-Tensid A1/Lanthanoxid-Katalysators zur selektiven Hydrierung von Benzol (1 Gew.-% Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

5.505 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BET-Oberfläche 59 m<sup>2</sup>/g) werden in 100 ml deoxygeniertem H<sub>2</sub>O unter Schutzgas suspendiert. Innerhalb von 30 min läßt man 50 ml einer Lösung von Ru-Kolloid No. 4, Tabelle 2, in deoxygeniertem H<sub>2</sub>O (440 mg, EA: 12.62% Ru) unter Rühren zutropfen. Dabei färbt sich der weiße oxidische Träger grau. Die vollständige Adsorption ist aus der Entfärbung der schwarzen Lösung zu erkennen. Man läßt den belegte Träger vollständig absitzen und hebert die überstehende, klare wäßrige Lösung ab. Nach Trocknen im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar, 3h) erhält man ein graues, an Luft stabiles Pulver.

## Katalyse

## Beispiel 11

Verwendung eines Pd-Katalysators zur Oxidation von Glucose zu Gluconsäure

100 ml einer wäßrigen Glucoselösung mit 16 g Glucose (99gew.-%ig) (88 mmol) und 0,24 g des in Beispiel 8 beschriebenen Katalysators (1,5 Gew.-% Katalysator bezogen auf die Glucosemenge) werden in einem 250 ml Rührreaktor mit Begasungsrührer, Thermometer, Alkalidosierung, pH-Elektrode und Sauerstoffzufuhr überführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 56°C wird der Sauerstoff unter Normaldruck durch den Begasungsrührer in der Lösung verteilt. Die entstehende Gluconsäure wird durch Zutropfen von 10gew.-%iger Natronlauge neutralisiert. Der pH-Wert der Suspension beträgt dabei 10,0. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat mittels Ionenchromatographie und HPLC analysiert:  
Umsatz (120 min): 49%.  
Selektivität (120 min): 92%.  
Aktivität (120 min): 327 g [Gluconsäure]/g [Pd] × Stunde.

## Beispiel 12

Einsatz eines Pd-Katalysators zur selektiven Hydrierung von 3-Hexin-1-ol zu cis-3-Hexen-1-ol (Blätteralkohol)

30.0 mg des Pd-Kolloid/Aktivkohle-Katalysators, hergestellt nach Beispiel 9, werden in einen 100 ml Tropftrichter eingewogen. Die Selektivitätsmessung wird in einem Reaktor durchgeführt, der auf -10°C thermostatisiert wird. Der Tropftrichter wird auf den Reaktor aufgesetzt, die gesamte Apparatur mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gespült. Anschließend wird der Katalysator im Wasserstoffgegenstrom mit 100 ml abs. unvergälltem Ethanol unter Argon in 2 Portionen zu je 50 ml in den Reaktor eingebracht. Der Tropftrichter wird abgenommen und durch ein Septum ersetzt. Man spritzt 10 ml 3-Hexin-1-ol durch das Septum ein. Nach Thermostatisierung der Suspension auf -10°C und Druckausgleich wird der Weg zu einer quecksilbergedichteten 1l-Präzisionsbürette geöffnet. In regelmäßigen Abständen werden bis zur stöchiometrischen Wasserstoffaufnahme GC-Proben durch das Septum mit einer Spritze mit Filtrierhilfe und Stahlkanüle entnommen. Selektivität laut GC: 94.9%.

## Beispiel 13

Verwendung eines Ru-Katalysators zur partiellen Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen

In einen 100 ml Edelstahlautoklaven werden 10 ml Benzol, 40 ml Wasser mit 3 g NaOH, und 500 mg des in Beispiel 10 beschriebenen Katalysators (1 Gew.-% Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6.25 Gew.-% Katalysator bezogen auf die Benzolmenge) eingefüllt. Der Inhalt wird mit einem Keulenrührer gerührt und auf 150°C erhitzt. Nun wird auf 50 bar Wasserstoff aufgepreßt. Nach 30 min wird der Autoklav aus dem Heizmantelgestell genommen und die Rührung unterbrochen. Dabei wird eine H<sub>2</sub>-Aufnahme von 18 bar festgestellt. Nach Abkühlen läßt man den restlichen H<sub>2</sub>-Druck ab und nimmt aus der oberen, organischen Phase eine Probe, die gaschromatographisch untersucht wird.  
Umsatz (Benzol) = 8.5%.  
Selektivität (Cyclohexen) = 78.5%.



Tabelle 2 Tensid-stabilisierte Metallkolloide der Gruppen VIII - Ib PSE durch Reduktion mit  $\text{AlkylEt}_3\text{H}$  in THF

No	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge		Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mg Al Metall / l H <sub>2</sub> O
							isoliert			
							g	g		
molares				T	t		°C	%		
Verhältnis					h	g				
g/mmol				mmol	ml					
1	NiBr <sub>2</sub>	C1	-	LiEt <sub>3</sub> H	THF	50	20	8,5	Ni: 2,9	110
	0,7/5,3	7/-		10,6	200					
2	CoCl <sub>2</sub>	C1	-	LiEt <sub>3</sub> H	THF	50	20	8,3	Co: 3,1	120
	0,7/5,3	7/-		10,6	200					
3	CuCl <sub>2</sub>	A1	1:4	LiEt <sub>3</sub> H	THF	20	48	9,02	Cu: 3,5	300
	0,71/5,3	7,2/21,2		10,6	500					
4	RuCl <sub>3</sub>	A1	1:3	LiEt <sub>3</sub> H	THF	40	4	0,65	Ru: 12,62	310
	0,5/2,41	2,43/7,23		7,23	200					
5	RuCl <sub>3</sub>	A2	1:3	LiEt <sub>3</sub> H	THF	40	2	0,23	Ru: 13,52	150
	0,21/1,04	0,85/3,13		3,13	100					
6	RhCl <sub>3</sub>	A1	1:3	LiEt <sub>3</sub> H	THF	65	28	3,9	Rh: 25,21	320
	2,05/9,7	9,86/29,38		30,78	600					
7	RhCl <sub>3</sub>	A1	1:2	LiEt <sub>3</sub> H	THF	40	34	1,91	Rh: 11,50	350
	0,45/2,15	1,443/4,3		6,45	105					
8	RhCl <sub>3</sub>	A1	1:1	LiEt <sub>3</sub> H	THF	40	34	1,08	Rh: 20,4	370
	0,45/2,15	0,721/2,15		6,45	105					

Tabelle 2 Fortsetzung 1

No	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mg Al Metall / l H <sub>2</sub> O
	g/mmol	g/mmol	molares Verhältnis	mmol	ml	T °C t h	g	%	
9	RhCl <sub>3</sub>	A1	1:0,75	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	40 34	0,87	Rh: 25,2	410
	0,45/2,15	0,541/1,61		6,45	105				
10	RhCl <sub>3</sub>	A1	1:0,5	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	40 34	0,67	Rh: 32,9	440
	0,45/2,15	0,361/1,075		6,45	105				
11	RhCl <sub>3</sub>	A2	1:3	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60 16	2,0	Rh: 10,1	180
	0,45/2,15	1,745/6,45		6,45	120				
12	RhCl <sub>3</sub>	A2	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60 16	1,60	Rh: 13,1	170
	0,45/2,15	1,164/4,3		6,45	120				
13	RhCl <sub>3</sub>	A2	1:3	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60 16	2,0	Rh: 10,1	140
	0,45/2,15	1,745/6,45		6,45	120				
14	RhCl <sub>3</sub>	A3	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60 16	1,30	Rh: 16,2	110
	0,45/2,15	0,855/4,3		6,45	120				
15	PdCl <sub>2</sub>	A2	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	25 16	2,64	Pd: 14,8	160
	0,71/4	2,17/8		5,6	300				
16	PdCl <sub>2</sub>	A1	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	25 16	3,13	Pd: 13,35	280
	1,37/7,75	5,2/15,5		10,8	500				

Tabelle 2 Fortsetzung 2

No	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen		Produktmenge Isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAl Metall / l H <sub>2</sub> O
						T	t			
	g/mmol	g/mmol	Verhältnis	mmol	ml	°C	h	g	%	
17	PdCl <sub>2</sub>	A1	1:2	LIBE <sub>3</sub> H	THF	25	24	2,99	Pd: 13,7	260
	0,71/4	2,68/8		5,6	300					
18	IrCl <sub>3</sub>	A1	1:3	LIBE <sub>3</sub> H	THF	60	16	2,10	Ir: 8,99	370
	0,51/1,71	1,72/5,13		5,16	100					
19	PtCl <sub>2</sub>	A1	1:2	LIBE <sub>3</sub> H	THF	20	24	1,96	Pt: 58,93	420
	2,74/10,3	6,94/20,68		20,69	1100					
20	PtCl <sub>2</sub>	A1	1:1	LIBE <sub>3</sub> H	THF	20	27	1,6	Pt: 32,64	350
	1,03/3,87	1,31/3,9		7,74	240					
21	PtCl <sub>2</sub>	A1	1:0,5	LIBE <sub>3</sub> H	THF	20	27	1,48	Pt: 51,50	320
	1,03/3,87	0,655/1,95		7,74	240					
22	PtCl <sub>2</sub>	A2	1:2	LIBE <sub>3</sub> H	THF	25	16	16,24	Pt: 22,09	160
	5,5/20,67	11,3/41,7		41,7	1200					
23	PtCl <sub>2</sub>	A2	1:1	LIBE <sub>3</sub> H	THF	20	16	0,43	Pt: 22,6	170
	0,133/0,5	0,138/0,5		1,0	80					
24	PtCl <sub>2</sub>	A2	1:0,5	LIBE <sub>3</sub> H	THF	20	16	0,35	Pt: 27,7	180
	0,133/0,5	0,088/0,25		1,0	80					

Tabelle 2 Fortsetzung 3

No	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid molares Verhältnis	Reduktionsmittel mmol	Lösungsmittel ml	Reaktions- bedingungen		Produktmenge Isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAt Metall / l H <sub>2</sub> O
						T	t			
	g/mmol	g/mmol				°C	h	g	%	
25	PtCl <sub>2</sub>	A3	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	20	108	2,0	Pt: 19,60	110
	0,857/3,23	2,35/6,45		6,45	200					
26	AgBr	A1	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	20	24	2,82	Ag: 11,52	130
	1,38/5,1	3,5/10,2		10,2	550					

Tabelle 3 Tensid-stabilisierte Bimetallkolloide der Gruppen VIII - Ib PSE durch Reduktion mit  $\text{AlkylLiEt}_3\text{H}$  in THF

No.	Metallsalze	Tensid	Metallsalze/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge isoliert		Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mg/At Metall / $\text{H}_2\text{O}$
							T	t		
	g/mmol	g/mmol	molares Verhältnis	mmol	ml	°C	h	%		
1	$\text{RuCl}_3 - \text{FeCl}_3$	A1	1:3	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	60	4		Ru: 8,84	210
	0,5/2,41 - 0,039/0,24	2,67/7,95		7,95	200				Fe: 0,98	
2	$\text{RuCl}_3 - \text{FeCl}_3$	A1	1:3	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	60	4		Ru: 8,52	170
	0,5/2,41 - 0,078/0,48	2,91/8,67		8,67	200				Fe: 0,71	
3	$\text{PtCl}_2 - \text{CoCl}_2$	A1	1:2	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	20	20		Pt: 17,6	280
	0,78/2,93 - 0,13/0,98	2,62/7,8		7,74	220				Co: 1,5	
4	$\text{PtCl}_2 - \text{CoBr}_2$	A2	1:2	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	20	20		Pt: 12,4	200
	0,86/3,23 - 0,7/3,2	3,5/12,9		12,9	300				Co: 3,75	
5	$\text{PtCl}_2 - \text{CoBr}_2$	A2	1:2	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	20	20		Pt: 20,1	210
	0,86/3,23 - 0,08/0,36	1,95/7,18		7,2	300				Co: 0,68	
6	$\text{CoDPICl}_2 - \text{CoBr}_2$	A2	1:2	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	20	20		Pt: 14,5	190
	0,6/1,6 - 0,35/1,61	1,75/6,45		6,45	300				Co: 4,4	
7	$\text{PtCl}_2 - \text{NiBr}_2$	A2	1:2	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	20	20		Pt: 20,9	185
	0,68/3,23 - 0,08/0,36	1,97/7,18		7,2	300				Ni: 0,7	
8	$\text{PtCl}_2 - \text{RhCl}_3$	A1	1:2,25	$\text{LiEt}_3\text{H}$	THF	40	24		Pt: 43,6	405
	2,31/8,72 - 0,61/2,91	8,78/26,17		26,16	1200				Rh: 7,55	

Tabelle 3 Fortsetzung

No.	Metallsalze	Tensid	Metallsalze/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen		Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAl Metall / l H <sub>2</sub> O
						T	t			
	g/mmol	g/mmol	Verhältnis	mmol	ml	°C	h	g	%	
9	PtCl <sub>2</sub> - RhCl <sub>3</sub>	A1	1:2,55	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	50	28	3,60	Pt: 25,0	380
	1,80/6,79 - 1,41/8,74	11,56/34,45		34,0	1100				Rh: 11,1	
10	PtCl <sub>2</sub> - RhCl <sub>3</sub>	A1	1:2,8	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60	24	4,4	Pt: 13,89	370
	0,88/3,32 - 2,76/13,18	15,5/46,19		46,17	1200				Rh: 16,3	
11	PtCl <sub>2</sub> - PdCl <sub>2</sub>	A1	1:2	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	20	24	5,13	Pt: 8,42	350
	1,03/3,88 - 0,68/3,88	5,2/15,5		16,5	550				Pd: 4,45	
12	PtCl <sub>2</sub> - IrCl <sub>3</sub>	A1	1:2,1	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60	16	16,03	Pt: 17,3	430
	3,99/15,0 - 0,49/1,67	11,74/35,0		35,0	1200				Ir: 1,87	
13	PtCl <sub>2</sub> - IrCl <sub>3</sub>	A1	1:2,5	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60	16	14,4	Pt: 8,8	410
	1,86/7,0 - 2,09/7,0	11,74/35,0		35,0	1200				Ir: 8,6	
14	PtCl <sub>2</sub> - IrCl <sub>3</sub>	A1	1:2,9	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60	64	18,22	Pt: 1,4	400
	0,37/1,4 - 3,76/12,6	13,62/40,6		66,4	1200				Ir: 13,0	
15	PtCl <sub>2</sub> - IrCl <sub>3</sub>	A2	1:2,1	LiBEt <sub>3</sub> H	THF	60	16	10,65	Pt: 15,3	190
	3,99/15,0 - 0,49/1,67	9,48/35,0		39,5	660				Ir: 1,6	

Tabelle 4 Tensid-stabilisierte Metallkolloide der Gruppen VIII - Ib PSE durch Reduktion mit Alkalimetallborhydriden in H<sub>2</sub>O bzw. Alkoholen

No.	Metallsalze	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge Isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAt Metall / l H <sub>2</sub> O
	g/mmol	g/mmol	molares Verhältnis	g/mmol	ml	T °C t h	g	%	
1	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,38/1,74	A1 - NH <sub>4</sub> Cl 1,75/5,21 - 0,28/5,21	1:3	NaBH <sub>4</sub> 0,2/5,21	H <sub>2</sub> O 150	40 2	1,24	Ru: 7,65	430
2	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,31/1,17	A1 - NH <sub>4</sub> Cl 1,18/3,51 - 0,19/3,51	1:3	LiBH <sub>4</sub> 0,08/3,51	H <sub>2</sub> O 160	40 2	0,42	Ru: 9,87	425
3	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 0,30/1,43	A1 - NH <sub>4</sub> Cl 1,44/4,3 - 0,23/4,3	1:3	NaBH <sub>4</sub> 0,17/4,3	H <sub>2</sub> O 100	20 2	1,14	Rh: 8,25	450
4	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 1,4/5,3	A1 7,2/21,2	1:4	LiBH <sub>4</sub> 0,34/15,9	Ethanol 150	0 24	7,3	Rh: 5,5	110
5	PtCl <sub>2</sub> 0,126/0,48	A1 0,669/1,99	1:4	NaBH <sub>4</sub> 0,037/1,0	H <sub>2</sub> O 80	20 24	0,92	Pt: 9,8	355
6	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	A1 - NH <sub>4</sub> Cl 3,6/10,6 - 0,4/7,9	1:2	NaBH <sub>4</sub> 0,4/10,6	H <sub>2</sub> O 100	20 3	4,8	Pt.: 10,2	360
7	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6 H <sub>2</sub> O 2,7/5,3	A1 3,6/10,6	1:2	NaBH <sub>4</sub> 1,2/31,8	H <sub>2</sub> O 150	20 2	6,39	Pt: 12,1	320
8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6 H <sub>2</sub> O 2,7/5,3	A1 7,2/21,2	1:4	LiBH <sub>4</sub> 1,2/31,8	Ethanol 150	0 24	8,1	Pt: 9,5	120

Tabelle 5 Tensid-stabilisierte Bimetallkolloide der Gruppen VIII - Ib PSE durch Reduktion mit Alkalimetallborhydriden in H<sub>2</sub>O bzw. Alkoholen

No.	Metallsalze	Tensid	Metallsalze/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen		Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAl Metall / l H <sub>2</sub> O
g/ mmol		g/mmol	Verhältnis	g/mmol	ml	°C	t			
			moleares			h				
1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - CuCl <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:3,84	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Pt: 7,02	390	
	1,35/2,65 - 0,11/0,66	4,3/12,7		0,38/17,0	150			Cu: 0,52		
2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - CuCl <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	A2	1:8	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Pt: 6,0	170	
	1,35/2,65 - 0,05/0,295	6,4/23,6		0,38/17	150			Cu: 0,2		
3	RhCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O - IrCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Rh: 2,7	340	
	0,7/2,65 - 0,6/2,65	7,2/21,2		0,3/13,25	200			Ir: 5,0		
4	RhCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O - RuCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Rh: 2,3	410	
	0,7/2,65 - 0,7/2,65	7,2/21,2		0,35/15,9	200			Ru: 2,3		
5	RuCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O - IrCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Ru: 2,6	450	
	0,7/2,65 - 0,8/2,65	7,2/21,2		0,35/15,9	200			Ir: 4,9		
6	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - RuCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Pt: 4,5	380	
	1,35/2,65 - 0,7/2,65	7,2/21,2		0,53/23,85	200			Ru: 2,2		
7	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - RuCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	Ethanol	0	24	Pt: 4,7	120	
	1,35/2,65 - 0,7/2,65	7,2/21,2		0,53/23,85	200			Ru: 2,3		
8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - RhCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	NaBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	Pt: 4,3	360	
	1,35/2,65 - 0,7/2,65	7,2/21,2		0,9/23,85	200			Rh: 2,0		



Tabelle 5. Fortsetzung

No.	Metallsalze	Tensid	Metallsalze/ Tensid	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen		Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mg Al Metall / l H <sub>2</sub> O
						T	t			
8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - RhCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	10,58	Pt: 4,5	355
	1,35/2,65 - 0,7/2,65	7,2/21,2		0,53/23,85	200				Rh: 2,2	
10	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - PdCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	11,1	Pt:4,5	310
	1,35/2,65 - 1,0/2,65	7,2/21,2		0,47/21,2	150				Pd: 2,6	
11	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	C1	-	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	10,2	Pt: 2,0	140
	0,55/1,06 - 1,1/4,24	7,0/-		0,33/14,8	150				Pd: 4,3	
12	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - IrCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	10,34	Pt: 4,3	400
	1,35/2,65 - 0,8/2,65	7,2/21,2		0,47/21,2	200				Ir: 4,4	
13	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> - IrCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	A1	1:4	LiBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	20	2	10,2	Pt: 4,4	420
	1,35/2,65 - 0,8/2,65	7,2/21,2		0,53/23,85	200				Ir: 4,5	

Tabelle 6 Tensid-stabilisierte Metallkolloide der Gruppen VIII - Ib PSE durch Reduktion mit Wasserstoff in H<sub>2</sub>O

No.	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAt Metall / l H <sub>2</sub> O
	g/ mmol	g/mmol	moleares Verhältnis		ml	T °C t h P bar	g	%	
1	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	A1	1:3	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	60 10 1	0,43	10,98	370
	0,25/0,95	0,98/2,89			100				
2	RuCl <sub>3</sub>	A1	1:3	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	60 16 50	0,22	9,41	375
	0,16/0,78	0,79/2,34			100				
3	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	A2 - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:3	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	60 3 1	0,38	7,1	160
	0,22/0,84	0,68/2,53 - 0,23/1,67			80				
4	Ru <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	A1	1:8	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	60 16 50	0,41	8,78	210
	0,27/0,62	1,25/3,7			100				
5	Ru(Acac) <sub>3</sub>	A1	1:3	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	60 16 50	0,35	9,37	340
	0,39/0,97	0,98/2,91			100				
6	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	A1	1:3	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 2 1	1,02	11,40	330
	0,42/1,6	1,62/4,81			60				
7	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	A2	1:3	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 2 1	0,85	10,73	150
	0,40/1,52	1,24/4,57			100				
8	PdBr <sub>2</sub>	A1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 3 1	9,6	5,3	290
	1,4/5,3	7,2/21,2 - 0,4/5,3			100				

Tabelle 6 Fortsetzung 1

No.	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mgAt Metall / l H <sub>2</sub> O
	g/ mmol	g/mmol	molares Verhältnis		ml	T °C t h P bar	g	%	
9	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	A1 - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 4 1	12,6	7,1	360
	2,7/5,3	7,2/21,2 - 3,4/31,8			100				
10	PtCl <sub>2</sub>	A1 - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 1,5 1	8,79	9,7	330
	1,4/5,3	7,2/21,2 - 0,73/5,3			100				
11	PtCl <sub>2</sub>	A1 - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 3 1	8,5	10,1	310
	1,4/5,3	7,2/21,2 - 0,73/5,3			100				
12	PtCl <sub>2</sub>	A1 - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 1,5 1	9,0	10,8	350
	1,4/5,3	7,2/21,2 - 0,56/5,3			100				
13	PtCl <sub>2</sub>	A1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 2 1	140	10,3	370
	21/79,5	108/318 - 6/79,5			1500				
14	PtCl <sub>2</sub>	A1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 2 1	73,7	17,9	450
	21/79,5	54/159 - 3/39,75			1500				
15	PtCl <sub>2</sub>	A1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 3 1	8,4	10,7	380
	1,4/5,3	7,2/21,2 - 0,4/5,3			100				
16	PtCl <sub>2</sub>	A1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	20 2 1	6,1	16,4	440
	1,4/5,3	3,6/10,6 - 0,2/2,65			100				

Tabelle 6 Fortsetzung 2

No.	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mg Al Metall / l H <sub>2</sub> O
	g / mmol	g / mmol	moleares Verhältnis		ml	T °C t h P bar	g	%	
17	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	A1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7,2/21,2 - 0,4/5,3	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 1,5 1	9,5	10,4	380
18	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	A1 - LiBr 7,2/21,2 - 0,5/5,3	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 3 1	9,7	9,8	360
19	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	A1 - LiBr 3,6/10,6 - 0,25/2,65	1:2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 3 1	6,1	16,9	370
20	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	A2 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 11,5/42,4 - 0,8/10,6	1:8	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 3 1	14,1	7,1	160
21	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	A4 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 14,6/42,4 - 0,8/10,6	1:8	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 3 1	17,3	5,7	110
22	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	B1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 21,7/21,2 - 0,4/5,3	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 3 1	25,1	4,1	105
23	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	D1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7/- - 0,4/5,3	-	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 4 1	9,5	10,6	130
24	PtCl <sub>2</sub> 1,4/5,3	C1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7/- - 0,4/5,3	-	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 2 1	9,7	10,6	145

Tabelle 6 Fortsetzung 3

No.	Metallsalz	Tensid	Metallsalz/ Tensid	Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Produktmenge isoliert	Metallgehalt	Wasserlöslichkeit mg Al Metall / l H <sub>2</sub> O
	g / mmol	g / mmol	molaes Verhältnis		ml	T °C t h P bar	g	%	
25	PICl <sub>2</sub> 1,4/5,3	E1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 8,3/21,2 - 0,4/5,3	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 4 1	11,5	8,9	110
26	PICl <sub>2</sub> 1,4/5,3	F1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7,2/- - 0,4/5,3	-	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 200	20 3 1	13,7	6,8	110
27	PICl <sub>2</sub> 1,4/5,3	B2 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7,2/21,2 - 0,4/5,3	1:4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O 100	20 3 1	10,8	9,1	105

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Herstellung von tensidstabilisierten Mono- und Bimetallkolloiden der Gruppe VIII und Ib

des Periodensystems mit Teilchengrößen von 1–10 nm, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsalze in Gegenwart von stark hydrophilen Tensiden aus der Reihe der amphiphilen Betaine, kationische Tenside, Fettalkohol-Polyglykolether, Polyoxyethylen-Kohlenhydrat-Fettalkylester, und/oder an ionische Tenside und/oder amphiphile Zuckertenside in THF, Alkoholen oder direkt in Wasser mit chemischen Reduktionsmitteln, wie Hydriden, Wasserstoff oder Alkaliformiat, zwischen 0°C und 100°C bei Normaldruck, ggfs. unter Zusatz von Alkalicarbonaten und/oder Ammoniumchlorid umsetzt, und aus so hergestellten Lösungen von > 100 mg Atom Metall/l die Precursor isoliert.

2. Verfahren zur Herstellung von trägerfixierten Metallkolloidkatalysatoren unter Verwendung von vorgeformten, tensidstabilisierten mono- oder bimetalischen Kolloiden von Metallen aus den Gruppen VIII und Ib des Periodensystems nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Tenside stabilisierten Kolloide in Form von Lösungen zur adsorptiven Belegung von Trägern eingesetzt werden.

3. Tensidstabilisierte Mono- und Bimetallkolloide der Gruppe VIII und Ib des Periodensystems mit Teilchengrößen von 1–10 nm, gekennzeichnet durch eine Oberflächenbelegung mit stark hydrophilen Tensiden aus der Reihe der amphiphilen Betaine, kationische Tenside, Fettalkohol-Polyglykolether, Polyoxyethylen-Kohlenhydrat-Fettalkylester, und/oder anionische Tenside und/oder amphiphile Zuckertenside erhältlich durch chemische Reduktion mit Reduktionsmitteln, wie Hydride, Wasserstoff oder Alkaliformiat von Metallsalzen in Gegenwart der Tenside zwischen 0°C und 100°C bei Normaldruck, ggfs. unter Zusatz von Alkalicarbonaten und/oder Ammoniumchlorid und Isolierung der Precursor aus so hergestellten Lösungen von > 100 mg Atom Metall/l.

4. Kolloide nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die stark hydrophilen Tenside ausgewählt sind aus insbesondere nichtionischen Tensiden mit HLB-Werten von > 8.

5. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 und 2 erhältlichen tensidstabilisierten Mono- und Bimetallkolloide als Precursor zur Herstellung von Metallkolloid-Heterogenkatalysatoren durch Adsorption aus wäßriger Lösung auf anorganische oder organische Trägermaterialien.

6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkolloide in Konzentrationen bis zu 25 Gew.-% Metallgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung eingesetzt werden.

7. Verwendung für die gemäß Anspruch 5 zugänglichen Metallkolloid-Heterogenkatalysatoren Pt–A-Kohle, Pd–A-Kohle, Pd/Pt–A-Kohle für die Partialoxidation primärer Alkoholfunktionen in Kohlenhydraten.

8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger Kohlenstoffträger, Oxidkeramiken, Carbonate, Sulfate oder Zeolithe in Form von Pulvern oder geformten Körpern verwendet werden.

9. Verwendung für die gemäß Anspruch 5 erhältlichen Palladiumkolloid-A-Kohlekatalysatoren bzw. Pd-Kolloid-CaCO<sub>3</sub>-Katalysatoren für die selektive cis-Hydrierung von C,C-Dreifachbindungen.

10. Verwendung für die gemäß Anspruch 5 hergestellten Heterogenkatalysatoren auf Oxiden der Metalle der Oxide der Lanthanoide als Träger für die Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen.

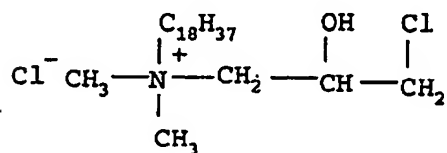
11. Verwendung für die gemäß Anspruch 10 erhältlichen Ruthenium-Lanthanoxid-Heterogenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen.

12. Mono- und Bimetallkolloide (Partikelgröße 1–10 nm) aus Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Ru/Fe, Pt/Co, Pt/Rh, Pt/Pd, Pt/Ir, Pt/Cu, Pt/Ru, Rh/Ir, Rh/Ru, Ru/Ir, die mit 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)propansulfonat alkalifrei hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von > 100 mg Atom Metall/l in Wasser löslich sind.

13. Mono- und Bimetallkolloide (Partikelgröße 1–10 nm) aus Ru, Rh, Pd, Pt, Pt/Co, Pt/Ni, Pt/Ir, Pt/Cu, die mit Lau ryldimethylcarboxymethylammoniumbetain hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von > 100 mg Atom Metall/l in Wasser löslich sind.

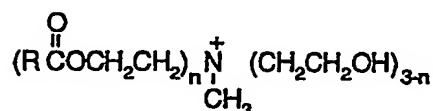
14. Ru und Pt-kolloide (Partikelgröße 1–10 nm), die mit Cocoamidopropylbetainen hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von > 100 mg Atom Metall/l in Wasser löslich sind.

15. Platinkolloide (Partikelgröße 1–10 nm), die mit



hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von > 100 mg Atom Metall/l Wasser löslich sind.

16. Platinkolloide (Partikelgröße 1–10 nm), die mit



R = teilhydrierter Palmfettalkylrest

hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von > 100 mg Atom Metall/l Wasser löslich sind.

17. Mono- und Bimetallkolloide (Partikelgröße 1–10 nm) aus Ni, Co, Pt, Pt/Pd, die mit Polyoxoethylenlau-

rylether hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von  $> 100 \text{ mg Atom Metall/l Wasser}$  löslich sind.

18. Platinkolloide (Partikelgröße  $1-10 \text{ nm}$ ), die mit Polyoxyethylensorbitanmonolaurat hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von  $> 100 \text{ mg Atom Metall/l Wasser}$  löslich sind.

19. Platinkolloide (Partikelgröße  $1-10 \text{ nm}$ ), die mit Na-Cocoamidoethyl-N-hydroxiethyl-glycinat hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von  $> 100 \text{ mg Atom Metall/l Wasser}$  löslich sind.

20. Platinkolloide (Partikelgröße  $1-10 \text{ nm}$ ), die mit Alkylpolyglycosid hydrophil stabilisiert und in einer Konzentration von  $> 100 \text{ mg Atom Metall/l Wasser}$  löslich sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**